



REC'D 14 MAY 2004

WIPO^U

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)**

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Valenciennes 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 43 53 04 55 Fax : 01 43 53 04 54 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • 11 / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 13 DEC. 2002 Réservé à l'INPI 0215852		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA DEPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE Monsieur Tarek SARRAF 4-8 Cours Michelet LA DEFENSE 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1907/TS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COPOLYMERES A GRADIENT SOLUBLES OU DU MOINS DISPERSIBLES DANS L'EAU COMME DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		319632790	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8 Cours Michelet	
	Code postal et ville	92091 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

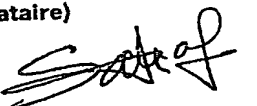
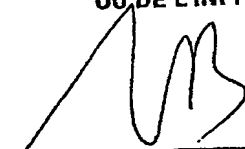
Remplir impérativement la 2^{ème} page

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **13 DEC 2002**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0215852

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		SARRAF	
Prénom		Tarek	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	4-8 Cours Michelet LA DEFENSE 10	
	Code postal et ville	92 10 91 PARIS LA DEFENSE	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 81 87	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

Copolymères à gradient solubles ou du moins dispersibles dans l'eau comme dans les solvants organiques

L'invention se rapporte au domaine de copolymères amphiphiles, particulièrement au domaine des copolymères amphiphiles à gradient et plus particulièrement au domaine des copolymères à gradients solubles ou dispersibles dans l'eau comme dans les solvants organiques.

Elle concerne aussi un procédé de synthèse de ces copolymères à gradient, un procédé de mise en œuvre de tels polymères en solution dans l'eau ou dans un mélange eau alcool à des concentrations supérieures ou égales à 5%.

L'invention concerne aussi l'utilisation de telles solutions dans des formulations qui peuvent être utilisées dans différents secteurs applicatifs tels que la cosmétique, les peintures aqueuses, l'adhésion sur des surfaces ayant peu d'affinité naturelle pour l'eau, la dispersion de charges minérales.

De manière générale on peut décrire un matériau polymère par les trois grandeurs suivantes : masse moyenne en nombre désignée ci-après par M_n ; masse moyenne en poids désignée ci-après par M_w ainsi que par l'indice de polymolécularité I_p .

Ces trois grandeurs suffisent à décrire un homopolymère ou un copolymère à condition de bien connaître sa composition chimique. En fait, les définitions suivantes vont mettre en évidence qu'un copolymère à gradient doit être décrit bien plus précisément et que les paramètres de sa synthèse seront déterminant pour le décrire correctement.

Dans ce qui suit l'abréviation T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère. L'expression « monomère de T_g » désigne un monomère dont l'homopolymère correspondant a une telle T_g .

Dans la présente invention on désignera indifféremment par monomère hydrophile des monomères dont les homopolymères correspondants sont hydrosolubles ou hydrodispersibles ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 μm et, plus

généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Les définitions suivantes sont utiles pour pouvoir distinguer les copolymères à gradients des autres copolymères et polymères :

Polymérisation radicalaire contrôlée :

- Polymérisation radicalaire contrôlée par des Nitroxydes. On pourra se référer à aux inventions suivantes décrivant les outils de cette polymérisation et leur mise en œuvre : WO 96/24620 ou WO 00/71501. La compréhension scientifique d'une telle technique de contrôle est décrite par Fischer dans Chemical Reviews, 2001, 101, 3581, par Tordo et Gnanou dans J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5929 et Hawker dans J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904 par exemple.

- Polymérisation par transfert d'atome radicalaire. Décrite dans WO 96 30421, elle procède par l'insertion réversible sur un complexe organométallique dans une liaison de type carbone-halogène.

- Polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés de type xanthate, dithioesters, trithio carbonates ou carbamates. On pourra se reporter aux documents suivants : FR 01/02848, WO 02/068550, WO 98/01478, WO 99/35177, WO 98/58974, WO 99/31144, WO 97/01478. Une publication de référence dans le domaine étant : Rizzardo & al. Macromolecules, 1998, 31, 5559.

La polymérisation radicalaire contrôlée désigne des polymérisations pour les quelles les réactions secondaires qui conduisent habituellement à la disparition des espèces propageantes (réaction de terminaison ou transfert) sont rendues très peu probables par rapport à la réaction de propagation grâce à un agent de contrôle des radicaux libres. L'imperfection de ce mode de polymérisation réside dans le fait que lorsque les concentrations en radicaux libres deviennent importantes par rapport à la concentration en monomère, les réactions secondaires redeviennent déterminantes et tendent à élargir la distribution des masses.

Gradient

Copolymère à gradient : le copolymère à gradient est un copolymère d'au moins deux monomères qui se caractérise par le fait qu'il est obtenu par polymérisation vivante ou pseudo vivante. Grâce à ces modes de polymérisation, les chaînes polymères croissent simultanément et donc incorporent à chaque instant les mêmes ratio de co-monomères. La distribution dans les chaînes polymères des co-monomères dépend donc de l'évolution pendant la synthèse des concentrations relatives des co-

monomères. On se rapportera aux publications suivantes pour une description théorique des copolymères à gradient : T. Pakula & al., *Macromol. Theory Simul.* 5, 987-1006 (1996) ; A. Aksimetiev & al. *J. of Chem. Physics* 111, n°5 ; M. Janco *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (2000), 38(15), 2767-2778 ; M. Zaremski, & al *Macromolecules* (2000), 33(12), 4365-4372 ; K. Matyjaszewski & al. *J. Phys. Org. Chem.* (2000), 13(12), 775-786 ; *Gray Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* (2001), 42(2), 337-338 ; K. Matyjaszewski *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* (2001), 101(9), 2921-2990.

Gradient naturel : se dira d'un copolymère à gradient synthétisé en batch à partir d'un mélange initial de co-monomères. La distribution dans la chaîne des divers monomères suit donc une loi déduite de la réactivité relative et des concentrations initiales de monomères. Ces polymères constituent la classe la plus simple de copolymères à gradient car c'est le mélange initial qui définit la propriété finale de produit.

Gradient artificiel : se dira d'un copolymère dont on fera varier la concentration en monomères durant la synthèse par un artifice de procédé.

Gradient de composition : c'est la fonction G définie par

$$\vec{G}(x) = \sum [M_i](x)$$

où x désigne la position normalisée sur la chaîne polymère et $[M_i](x)$ la concentration relative en cette position du monomère M_i (exprimée en mole). Dans le cas de monomères iso réactifs, $[M_i](x) = 1/2$.

La fonction $G(x)$ décrit donc la composition du polymère à gradient localement. Deux copolymères peuvent avoir une composition globale équivalente mais des fonctions $G(x)$ très différentes. Les facteurs déterminant les fonctions $G(x)$ sont les coefficients de réactivité relatifs des monomères (r_i pour le monomère M_i) (qui dépendent principalement du type de procédé de synthèse (homogène, dispersé) et des solvants...), les concentrations initiales des monomères, les ajouts au cours de la polymérisation de monomères. A titre d'exemple citons le cas d'écoulement d'un copolymère à gradient de styrène (M_1) et de l'acide méthacrylique (M_2) dans un système de polymérisation homogène. La littérature nous donne $r_1 = 0,418$ et $r_2 = 0,6$.

La variation des concentrations initiales en styrène et en acide méthacrylique permet l'obtention des différents copolymères à gradients ayant donc des chaînes à structures complètement différentes. Ainsi à 10% en acide méthacrylique on obtient un copolymère à gradient très faible dont on ne peut attendre

une nanostructuration, à 20% on obtient un copolymère à « tête » hydrophile et queue hydrophobe avec un gradient suffisamment prononcé pour conduire à une nanostructuration. En revanche à 50%, les monomères étant isoréactifs dans ces conditions, le copolymère obtenu est du type alterné.

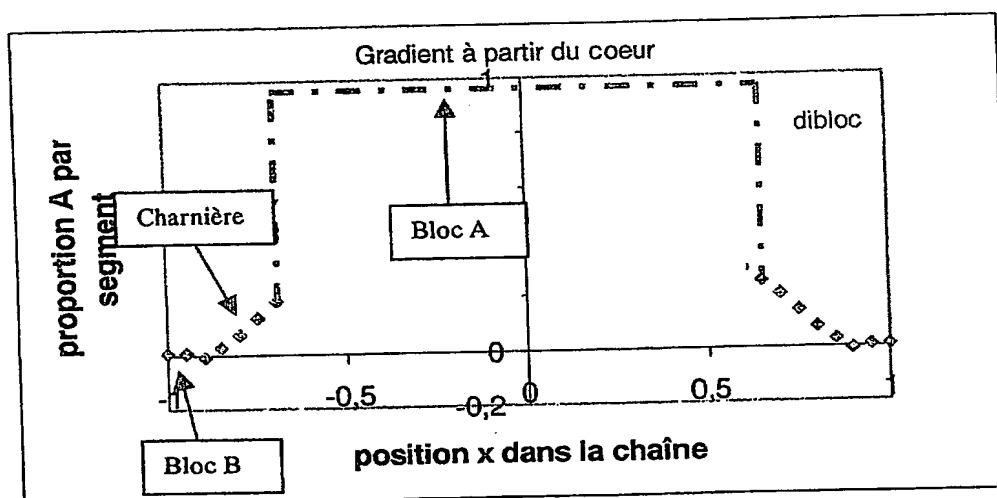
5 Malgré le fait que chacun des polymères décrits soit un polymère à gradient de styrène et d'acide méthacrylique, la différence de concentration initiale des monomères conduit à des chaînes de structures complètement différentes conférant aux copolymères des propriétés différentes.

10 Cet exemple illustre donc l'importance des compositions initiales de monomère sur l'arrangement le long de la chaîne des différents monomères.

Copolymère à blocs :

15 Il s'agit en fait d'une sous classe de la famille des copolymères à gradient artificiel. $M_i[x]$ est alors le produit d'au moins une fonction Dirac par une fonction monotone ce qui traduit le fait qu'on passe d'un mélange de monomères à un autre dans la chaîne du fait d'un changement subit des monomères dans le milieu réactionnel (stripping du premier mélange ou addition d'au moins un nouveau monomère. Certains copolymères à blocs se différencient par le fait qu'ils possèdent une charnière statistique entre les deux blocs.

20 Dans WO 02/068550 les auteurs décrivent et revendiquent des polymères à blocs de type $(AB)_n$ – cœur (avec n supérieur ou égal à 2) avec éventuellement une charnière entre les blocs A et B, de telles structures correspondent aux courbes $GA(x)$ suivantes :



25

Nous voyons donc que la structure de telle chaîne est :

- symétrique
- la notion de bloc se traduit par une zone au moins de la chaîne ou la composition en A est 1 et en B est 0.

5 de telles structures correspondent à un procédé de synthèse basé sur la polymérisation d'un premier mélange de monomère puis d'un second avec éventuellement purification entre les deux étapes du polymère pour éviter le bloc charnière.

10 De tels composés sont nano-structurés et présentent donc des propriétés physiques et rhéologiques en rapport avec cette nano-structuration : la température d'ordre désordre est élevée. Jusqu'à cette température, la viscosité du polymère est très élevée et l'une des conséquences est que la mise en solution aqueuse ou en solvant de tels polymères est ardue voire impossible.

15 Il ressort de ces définitions et de ces exemples que les fonctions $G(x)$, la masse moyenne en nombre et l'indice de polymolécularité sont les trois données nécessaires et suffisantes qui différencient un copolymère à gradient d'un autre. Il ressort aussi que la fonction $G(x)$ est directement déterminée par le procédé de synthèse.

20 De manière étonnante, la demanderesse a découvert que des polymères à gradient, amphiphiles possédant au moins un monomère hydrophile et au moins un monomère de T_g inférieure à 20°C présente l'avantage d'être facilement manipulables dans l'eau ou en solvant par rapport à des copolymères à blocs tout en conservant des propriétés rhéologiques intéressantes pour des applications telles que la peinture, les vernis, l'adhésion, la dispersion de charge ou encore les formulations à usage médical, dermatologique ou cosmétique, le monomère de T_g inférieure à 20°C pouvant être le

25 monomère hydrophile.

Le premier objet de l'invention est un copolymère à gradients comprenant au moins deux monomères, le premier (M_1) de T_g inférieure à 20°C représente au moins 50% en poids du poids total du copolymère, le second (M_2) de T_g supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représente au plus 50% en poids du poids total du

30 copolymère. De plus au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du copolymère.

Le copolymère de l'invention comprend au moins un monomère M_i tel que la probabilité de rencontrer M_i en une position quelconque normalisée x située le long de la chaîne polymère est non nulle.

Préférentiellement, le monomère M_1 a une T_g comprise entre -150°C et 20°C et plus préférentiellement comprise entre -120°C et 15°C .

Selon une forme préférentielle de l'invention, le monomère hydrophile représente au moins 10% en poids du poids du copolymère.

5 En outre, le copolymère à gradient de l'invention présente des masses moyennes comprises entre 5000 g/mol et 1000000 g/mol, des indices de polymolécularité compris entre 1,1 et 2,5, de préférence entre 1,1 et 2.

10 Les monomères hydrophiles peuvent être choisis parmi les monomères suivants qui sont spontanément hydrophiles ou qu'une simple transformation (quaternarisation d'une amine ou neutralisation d'un acide) rend hydrophile dans la structure polymère :

- les acides carboxyliques éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide fumarique.
- les acrylates et méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol
15 substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphates, phosphonates, sulfonate.
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide ou le méthacrylamide et leur dérivés N substitués.
- les acrylates et méthacrylates d'aminoalkyle, les méthacrylamides
20 d'aminoalkyle.
- les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique ou l'anhydride fumarique.
- les vinyles amides tels que la vinyle pyrrolidone ou la vinyle acétamide.
- les vinyles amines tels que la vinyle morpholine ou la vinyle amine.
- la vinyle pyridine.

25 Par monomère de T_g inférieure à 20°C , on préférera les monomères suivants :

- les acrylates d'alkyle
- les (méth)acrylates de polyéthylène glycol
- les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène.

30 Les autres monomères rentrant dans le copolymère de l'invention sont choisis parmi les monomères suivants :

- les dérivés styréniques

- les dérivés (méth)acryliques de haute Tg tels que l'acrylate de norbornyl ou le méthacrylate de méthyl.

- l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile

Les copolymères à gradient de l'invention peuvent être obtenus par la polymérisation radicalaire contrôlée, notamment suivant le mode opératoire décrit ci-après :

1°) On introduit dans un réacteur agité, contenant ou non un solvant, le mélange des monomères à polymériser, un initiateur de polymérisation radicalaire et un agent de contrôle de la polymérisation. Le mélange est mis sous atmosphère de gaz inerte vis-à-vis de la polymérisation radicalaire tel que l'azote ou l'argon. Comme solvant éventuel de polymérisation, on choisira avantageusement les acétates d'alkyle, tels qu'entre autres l'acétate de butyle ou d'éthyle, des solvants aromatiques, des solvants cétoniques ou alcooliques. Dans le cas où le mélange de monomères est miscible à l'eau, celle-ci peut être avantageusement utilisée comme solvant.

2°) On porte le mélange sous agitation à la température de polymérisation souhaitée. Cette température est choisie dans une gamme allant de 10°C à 160°C de préférence de 25°C à 130°C. Le choix de la température de polymérisation doit être optimisé en fonction de la composition chimique du mélange de monomères. En effet, certains monomères ayant des constantes cinétiques de propagation très élevée et une affinité pour l'agent de contrôle plus faible doivent être polymérisés à basse température (par exemple dans le cas d'une proportion importante de dérivés méthacryliques, on préférera une polymérisation à température comprise entre 25°C et 80°C.).

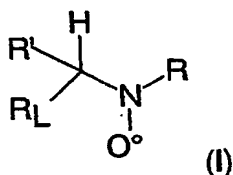
3°) Le milieu de polymérisation est éventuellement modifié pendant la polymérisation (avant d'atteindre 90% de conversion des monomères initiaux) par ajout supplémentaire d'un ou plusieurs des monomères du mélange initial. Cet ajout peut être réalisé de différentes manières comprises entre l'addition brutale à l'addition continue sur la durée totale de la polymérisation.

4°) La polymérisation est arrêtée lorsque la conversion souhaitée est atteinte. De cette conversion dépendent la composition globale du polymère et la fonction $G(x)$. De préférence on atteindra plus de 50% de conversion. Atteindre plus de 90% de conversion est encore préféré.

5°) Les éventuels monomères résiduels sont éliminés soit par évaporation soit par ajout d'une quantité d'initiateur classique de polymérisation tel que les dérivés peroxydiques ou azoïques.

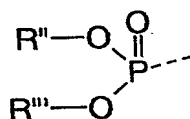
Selon l'invention, l'agent de contrôle de la polymérisation est le nitroxyde I.

- 5 Le procédé selon l'invention consiste en la synthèse des copolymères en présence de nitroxydes I :



- 10 - où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier, R et R' seront des groupements ter butyl.

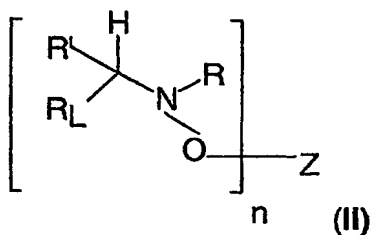
- 15 - et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL sera un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- 20 - où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R'' et R''' seront des groupements éthyl.

Les initiateurs de polymérisation conventionnels (azoïque ou peroxyde) peuvent être utilisés en respectant un ratio molaire Nitroxyde/initiateur compris entre 2 et 2,5 si l'on considère qu'une mole de ces initiateurs donne naissance à deux moles de chaînes polymères, ou entre 1 et 1,25 pour des initiateurs monofonctionnels.

- 25 Des alcoxyamines de formule générale (II) peuvent être avantageusement choisies pour initier la polymérisation et libérer en même temps le nitroxyde contrôlant cette polymérisation.



où n est un entier inférieur ou égal à 8 et de préférence compris entre 1 et 3 et Z est un radical monovalent ou multivalent de type styryl, acryl, ou méthacryl, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci-dessus. La qualité du contrôle de la polymérisation peut être améliorée en additionnant à l'alcoxyamine II du nitroxyde I dans une proportion allant de 0 à 20 % molaires par rapport aux moles de fonctions alcoxyamines (une mole d'alcoxyamine multivalente apporte un nombre de fonctions alcoxyamine proportionnel à sa valence).

Le choix de l'initiateur sera dicté par les besoins de l'application :

- Un initiateur mono-fonctionnel conduira à des chaînes dissymétriques
- Un initiateur poly-fonctionnel conduira à des macromolécules ayant une symétrie à partir d'un cœur.

Le choix des monomères hydrophiles / hydrophobes sera dicté par l'importance de situer les monomères hydrophiles à endroit précis de la chaîne.

Ainsi, si l'on veut que les motifs hydrophiles soient dans le cœur d'une chaîne polymère, on choisira un initiateur di-fonctionnel et un mélange de monomères tels que la réactivité des monomères hydrophiles est supérieure à celle des hydrophobes, c'est le cas par exemple de l'acide méthacrylique par rapport aux monomères acrylates en général. Dans le cas où l'on veut les motifs hydrophiles à la périphérie, on choisira le cas contraire comme par exemple le couple acrylate/vinyl pyrrolidone.

Les copolymères de l'invention sont hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ils sont utiles dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles et cosmétiques. Ils sont aussi utiles pour la dispersion pigmentaire.

Un des autres objets de l'invention est un procédé de mise en solution aqueuse des copolymères à gradients de l'invention consistant en :

1°) dissoudre le polymère dans une solution de cétone, à un taux de solide compris entre 20 et 90%, de préférence entre 20 et 50%, de préférence on choisira l'acétone ou la méthyléthyl cétone (MEC).

2°) Dans le cas des monomères hydrophiles de type acide, on ajoute à la solution vivement agitée une solution au moins 1M de base, telle qu'un sel d'ion hydroxonium (OH^-), une amine, l'ammoniac, un sel de carbonate (CO_3^{2-}) ou d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Dans le cas de monomères hydrophiles de type amine, on ajoute une solution au moins 1M d'acide tel que l'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, les acides acétique et propionique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide borohydrique. Dans le cas de monomères neutres hydrophiles tels que la diméthyl acrylamide ou la vinyl pyrrolidone, la solution du 1 est laissée inchangée.

3°) On ajoute alors l'eau à la solution obtenue en 1 ou éventuellement en 2 sous vive agitation dans une proportion telle que le taux de solide obtenu soit compris entre 1 et 80%. Eventuellement, l'eau peut être remplacée par des mélanges eau/alcool dans des proportions allant de 99/1 à 50/50.

4°) On évapore la cétone par les techniques classiques d'évaporation, notamment en agitant la solution à 100°C . La concentration se poursuit jusqu'à l'obtention du taux de solide désiré.

En effet, la demanderesse a remarqué que pour réussir la mise en solution aqueuse de tels polymères, il convenait que ceux-ci fussent d'abord dissous dans une solution organique.

Un autre objet de la présente invention concerne la mise en œuvre de tels polymères en solution dans l'eau ou dans un mélange eau alcool à des concentrations supérieures ou égales à 5%. Les solutions aqueuses ou organiques de tels polymères faisant aussi partie de l'invention.

L'invention concerne aussi l'utilisation de telles solutions dans des formulations qui peuvent être utilisées dans différents secteurs tels que la cosmétique, les peintures, l'adhésion sur des surfaces ayant peu d'affinité naturelle pour l'eau, la dispersion de charges minérales.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Caractérisation des polymères :

Les masses molaires et leur distribution ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), par calibration universelle utilisant des polystyrènes comme standard et les coefficients de Mark-Houwink du PMMA pour les copolymères.

La composition chimique des copolymères peut être déterminée par RMN du proton, spectrométrie UV, infra rouge.

La caractérisation expérimentale du gradient est apportée par la mesure en cours de polymérisation de la composition chimique du polymère.

5 En effet, pour les polymères préparés par polymérisation vivante ou pseudo vivante, la longueur des chaînes est linéairement liée à la conversion. Autrement dit, si l'on sait quelle proportion d'un monomère M_1 s'incorpore à un moment donné de la polymérisation, nous saurons quelle sera la longueur des chaînes à ce moment de la polymérisation et donc nous pouvons connaître la fonction $[M_2](x)$ où x est la position
10 par rapport à la longueur totale de la chaîne.

En prélevant à différents instants de la polymérisation et en faisant la différence de teneur en chaque monomère, on accède ainsi au gradient.

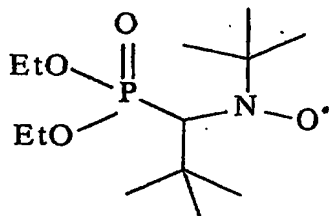
Une autre méthode pour déterminer la fonction gradient est la mesure au fur et à mesure de la conversion des monomères de la T_g du polymère. En effet, en
15 première approximation, la T_g peut être estimée par la relation :

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{x_i}{T_{gi}}$$
 où T_{gi} désigne la T_g de l'homopolymère du monomère i et x_i sa fraction massique.

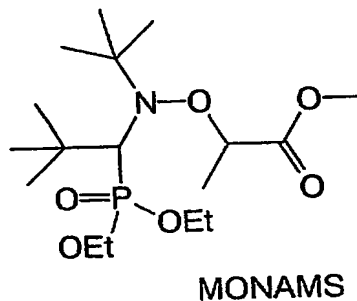
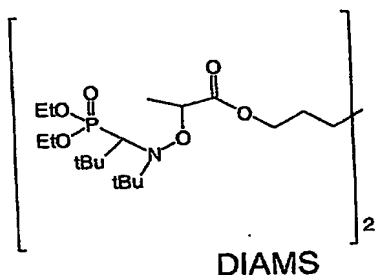
Ces méthodes reflètent la composition chimique moyenne du matériau obtenu par polymérisation. Il est important de démontrer en outre que toutes les
20 chaînes de polymères ont une composition analogue. Pour cela, on utilisera avantageusement la chromatographie d'absorption liquide qui permet de séparer les chaînes polymères, non plus selon leur poids moléculaire mais selon leur polarité. Cette dernière reflète la composition chimique des polymères constituant le matériau.

25 Amorceurs et agent de contrôle utilisés :

Le radical libre stable utilisé comme agent de contrôle de polymérisation dans les exemples et référencé SG1 correspond à la formule suivante :



Les alcoxyamines DIAMS et MONAMS cités dans les exemples correspondent aux formules suivantes :



coefficients de réactivité relative de certains monomères utilisés :

10 Le tableau 1 rappelle certains des coefficients de réactivité relative utilisés dans les exemples :

	M2							
M1		Acrylate	Styrène	Méthacrylate	A. méthacrylique	A. Acrylique	Anhydride maléique	NVP
	Acrylate	1	0,18	0,11	0,31	0,91	/	
	Styrène	0,84	1	0,478	0,418	0,25	0,01	17
	Méthacrylate	2,8	0,585	1	1,28	/	/	
	A méthacrylique	1,25	0,6	0,48	1	/	/	
	A Acrylique	1,31	0,136	/	/	1	/	
	Anhydride maléique		0,02	0,02	/	/	/	
	NVP		0,05					

NVP : N vinyl pyrrolidone

Tableau 1 : Coefficients r_1, r_2 de réactivité des couples de monomères M1/M2

Exemple 1 : synthèse en masse de copolymère à gradient

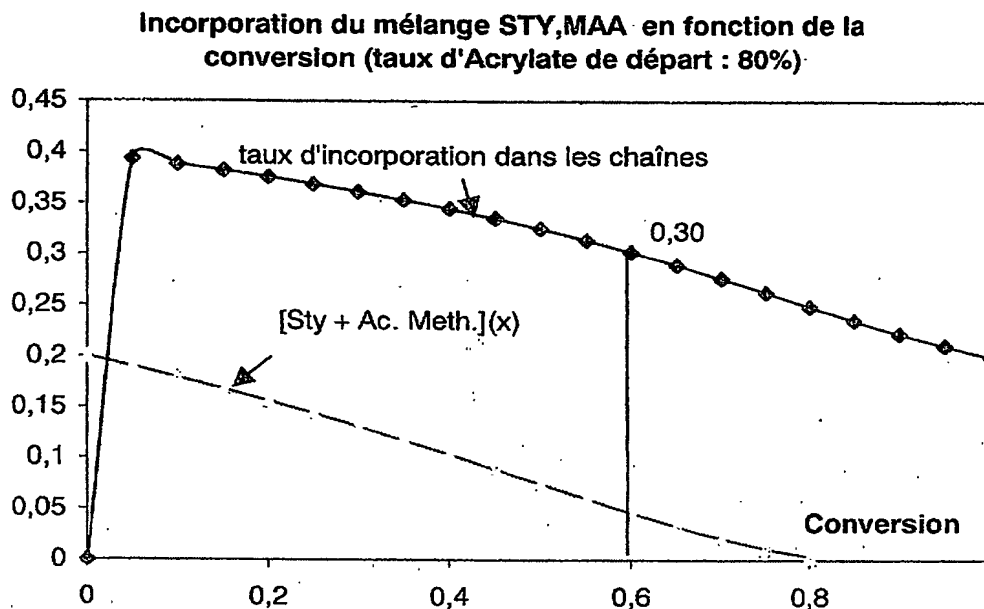
Le mélange de réactifs est le suivant :

- MONAMS : 3,0 g
- SG1 : 0,18 g
- Acrylate d'éthyle : 480 g soit 80% en poids / poids total de monomères
- Styrène : 60 g soit 10% en poids / poids total de monomères
- Acide méthacrylique : 60 g soit 10% en poids / poids total de monomères

L'ensemble des constituants est mélangé, en l'absence de solvant, sous atmosphère d'azote, puis chauffé à une température maintenue entre 110 et 115°C pendant 198 minutes.

Le calcul du gradient par simulation donne la courbe ci-dessous. La validité de ce modèle est donnée par le suivi des concentrations relatives des trois monomères par chromatographie gazeuse et analyse RMN des polymères.

On constate qu'à 60% de conversion, la composition chimique du copolymère est : 68,4% d'acrylate d'éthyle, 16,1% de styrène et 15,5% d'acide méthacrylique, selon la RMN sur la courbe calculée (69%).



La composition finale du copolymère est la suivante :

- acrylate d'éthyle : 68,4% en poids
- styrène : 16,1% en poids
- acide méthacrylique : 15,5 % en poids

Par LAC, la trace du polymère montre la faible polydispersité de la composition chimique des chaînes.

La mesure des masses par chromatographie d'exclusion stérique conduit aux résultats suivants :

$M_n = 32140$ g/mol et $M_w = 51700$ g/mol, d'où un indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Une représentation schématique du copolymère obtenu peut être la suivante :



dans laquelle les sphères foncées désignent les enchaînements styrène/acide méthacrylique, et les sphères blanches désignent les enchaînements acrylate d'éthyle.

Exemple 2 : synthèse en masse de copolymère à gradient

Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on a préparé différents copolymères à

5 partir du mélange de réactifs suivant :

- MONAMS : 3,0 g
- SG1 : 0,18 g
- Styrène : 60 g
- Acide méthacrylique : 60 g
- 10 - Acrylate (ou mélange d'acrylate) : 480 g

Exemple	Acrylate	Caractéristiques du copolymère	Composition finale du copolymère (% en poids)
2a	Acrylate de butyle	Mn= 31100 g/mol Mw= 52930 g/mol Ip = 1,7	Styrène :18 Ac. méthacrylique : 22 Acrylate de butyle : 60
2b	Acrylate de méthyle	Mn= 32750 g/mol Mw= 61470 g/mol Ip = 1,88	Styrène :20 Ac. méthacrylique : 21 Acrylate de méthyle: 59
2c	Mélange 50/50 en poids acrylate de butyle/acrylate d'éthyle	Mn= 29690 g/mol Mw= 51630 g/mol Ip = 1,74	Styrène :18 Ac. méthacrylique : 16 Acrylates : 66

Exemple 3 : synthèse en présence de solvant

15

La même synthèse qu'à l'exemple 1 est réalisée, mais en présence de solvant.

Le mélange de réactifs est le suivant :

- MONAMS : 3,43 g
- SG1 : 0,2 g
- 20 - Acrylate d'éthyle : 336 g
- Styrène : 42 g
- Acide méthacrylique : 42 g
- Toluène : 180 g

25

L'ensemble des constituants est mélangé, dans le toluène comme solvant, sous atmosphère d'azote, puis chauffé à une température maintenue entre 110 et 115°C, pendant 198 minutes.

Le taux de conversion final est de 82%, et le taux de solide obtenu est de 57,2% en poids.

On détermine les résultats analytiques ci-après :

$M_n = 30570$ g/mol, $M_w = 50500$ g/mol et $I_p = 1,65$.

5 La composition finale du copolymère est donnée par chromatographie d'absorption liquide (LAC), qui indique la similitude de composition avec le copolymère préparé à l'exemple 1 et l'absence d'homopolymère dans les matériaux. Ceci est illustrée par la courbe 1 ci-dessus donnée dans l'exemple 1.

10 Exemple 4 : synthèse en présence de solvant

On réalise, selon le procédé de l'exemple 3, la synthèse d'un nouveau copolymère mais dans un solvant différent : la méthyl éthyl cétone.

La composition initiale du mélange est :

- 15 - MONAMS : 4,893 g
 - SG1 : 0,2881 g
 - Acrylate d'éthyle : 293,8 g
 - Acrylate de méthyle : 32,66 g
 - Styrène : 76,8 g
 20 - Acide méthacrylique : 76,8 g
 - Méthyléthylcétone : 120 g

Le taux de conversion finale est de 99%, le taux de solide obtenu est de 79,9%.

On détermine les résultats analytiques ci-après :

$M_n = 30500$ g/mol

25 $M_w = 58000$ g/mol

$I_p = 1,9$

L'incorporation des monomères au cours du temps est mesurée en suivant par chromatographie gazeuse les taux de monomères résiduels au cours du temps :

30

temps		0	75	130	190	290	400
Conversion Globale		0	16	30,5	49,5	85,4	99
résiduels (%)	AMe	5,45	5,1	3,75	3,75	1,6	0,13
	AE	48,95				17,95	1,2
	AMA	12,8	12,15	4,6	2	0,35	0,08
	S	12,8	12,46	6,7	3,92	0,15	0,007

*Le taux de résiduel total est calculé en tenant compte du solvant quantifié par le taux de solide.

On note que chaque monomère est présent tout au long de la réaction.

La composition finale du copolymère est la suivante :

- acrylate d'éthyle : 34% en poids
- 5 - acrylate de méthyle : 34% en poids
- styrène : 16% en poids
- acide méthacrylique : 16% en poids

Exemple 5

10 On prépare une solution aqueuse à 10% de taux de solide, du copolymère préparé à l'exemple 2a.

Pour ce faire, le polymère est préalablement séché à l'étuve. Puis, on dissout 10 g de polymère dans 90 ml d'eau comprenant 1,6 g d'AMP (amino-2-méthyl-
15 2- propanol). On obtient une dispersion aqueuse limpide et très fluide. La taille des particules, mesurée par diffusion (appareil Coulter 4NW) est de 33 nm.

Exemple 6

20 On prépare une solution aqueuse du copolymère préparé à l'exemple 1.

On dissout 10 g de polymère dans 40 g de tétrahydrofurane; on ajoute 1,41 g d'AMP (amino-2-méthyl-2- propanol) dissous dans 10 ml d'eau. La solution s'épaissit. On ajoute alors lentement et sous vive agitation 90 ml d'eau déminéralisée. La solution reste limpide et redevient fluide.

25 Le solvant est évaporé et on obtient une dispersion aqueuse limpide et fluide. La taille des particules, mesurée par diffusion (appareil Coulter 4NW) est de 199 nm.

Exemple 7 : exemple d'utilisation d'une solution de copolymère à gradient dans la
30 fabrication de gels en solvant ou aqueux.

10 g du copolymère de l'exemple 2b sont dilués dans 90g de méthyl éthyl cétone. On ajoute au milieu sous agitation 0,8g de propyldiamine et on obtient instantanément un gel.

35 10 g du copolymère de l'exemple 7 sont dilués dans 90 de méthyl éthyl cétone. On ajoute au milieu 2g d'éthanol diisopropylamine. Le milieu reste fluide. On ajoute 180g d'eau à cette solution. On obtient un gel aqueux.

REVENDICATIONS

1. Copolymère à gradients comprenant au moins deux monomères, le premier (M_1) de Tg inférieure à 20°C représentant au moins 50% en poids du poids total du copolymère, le second (M_2) de Tg supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représentant au plus 50% en poids du poids total du copolymère, au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du copolymère caractérisé en ce qu'il comprend au moins un monomère M_i tel que la probabilité de rencontrer M_i en une position quelconque normalisée x située sur la chaîne polymère est non nulle.
2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que M_1 a une Tg comprise entre -150 et 20°C et de préférence entre -120 et 15°C.
3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il présente des masses moyennes comprises entre 5000 g/mol et 1000000 g/mol, des indices de polymolécularité compris entre 1,1 et 2,5, de préférence entre 1,1 et 2.
4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrophile représente au moins 10% en poids du poids total du copolymère.
5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrophile est choisi parmi les monomères suivants qui sont spontanément hydrophiles ou qu'une simple transformation (quaternarisation d'une amine ou neutralisation d'un acide) rend hydrophile dans la structure polymère :
 - les acides carboxyliques éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide fumarique,
 - les acrylates et méthacrylates de polyéthylène glycol ou de glycol substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphates, phosphonates, sulfonate,

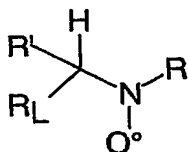
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide ou le méthacrylamide et leur dérivés N substitués,
- les acrylates et méthacrylates d'aminoalkyle, les mthacrylamides d'aminoalkyle,
- les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique ou l'anhydride fumarique,
- les vinyls amides tels que la vinyl pyrrolidone ou la vinyl acétamide,
- les vinyls amines tels que la vinyl morpholine ou la vinyl amine,
- la vinyl pyridine.

6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le monomère M_1 est choisi parmi les monomères suivants :

- acrylate d'alkyle,
- acrylate ou méthacrylate de polyéthylène glycol,
- les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène.

7. Procédé d'obtention de copolymère à gradients par la polymérisation radicalaire contrôlée en solution ou en masse, à une température comprise entre 10 et 160°C et de préférence comprise entre 25 et 130°C en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un agent de contrôle de la polymérisation, d'un mélange de monomères comprenant au moins deux monomères le premier (M_1) de T_g inférieure à 20°C, de préférence comprise entre -150 et 20°C et encore plus préférentiellement comprise entre -120 et 15°C, représentant au moins 50% en poids du poids total du mélange, le second (M_2) de T_g supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représentant au plus 50% en poids du poids total du mélange, au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du mélange.

8. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'agent de contrôle de la polymérisation est un nitroxyde de formule générale :



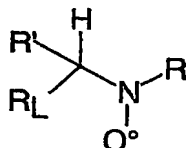
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide ou le méthacrylamide et leur dérivés N substitués,
- les acrylates et méthacrylates d'aminoalkyle, les méthacrylamides d'aminoalkyle,
- les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique ou l'anhydride fumarique,
- les vinyls amides tels que la vinyl pyrrolidone ou la vinyl acétamide,
- les vinyls amines tels que la vinyl morpholine ou la vinyl amine,
- la vinyl pyridine.

6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le monomère M_1 est choisi parmi les monomères suivants :

- acrylate d'alkyle,
- acrylate ou méthacrylate de polyéthylène glycol,
- les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène.

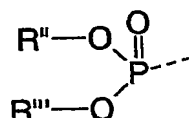
7. Procédé d'obtention de copolymère à gradients par la polymérisation radicalaire contrôlée en solution ou en masse, à une température comprise entre 10 et 160°C et de préférence comprise entre 25 et 130°C en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un agent de contrôle de la polymérisation, d'un mélange de monomères comprenant au moins deux monomères le premier (M_1) de T_g inférieure à 20°C, de préférence comprise entre -150 et 20°C et encore plus préférentiellement comprise entre -120 et 15°C, représentant au moins 50% en poids du poids total du mélange, le second (M_2) de T_g supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C représentant au plus 50% en poids du poids total du mélange, au moins un des monomères doit être hydrophile et représenter au moins 5 % en poids du poids total du mélange.

8. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'agent de contrôle de la polymérisation est un nitroxyde de formule générale :



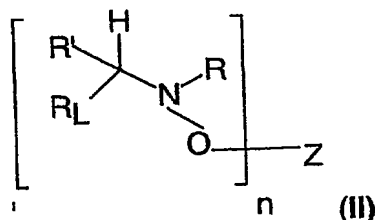
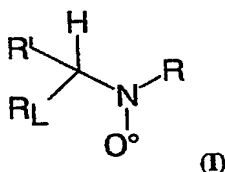
- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, en particulier R'' et R''' sont des groupements éthyl.

9. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation et l'agent de contrôle sont remplacés avantageusement par un mélange constitué d'alcoxyamine répondant à la formule générale (II) et de nitoxyde répondant à la formule générale (I) suivantes :

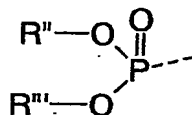


Dans lesquelles :

- n est un entier inférieur ou égal à 8 et de préférence compris entre 1 et 3,
- Z est un radical monovalent ou multivalent de porteur de type styryl, acryle, ou méthacryle,

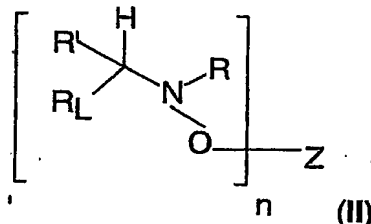
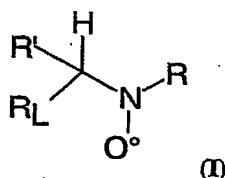
- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, en particulier R'' et R''' sont des groupements éthyl.

9. Procédé suivant la revendication 7 caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation et l'agent de contrôle sont remplacés avantageusement par un mélange constitué d'alcoxyamine répondant à la formule générale (II) et de nitroxyde répondant à la formule générale (I) suivantes :

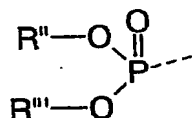


Dans lesquelles :

- n est un entier inférieur ou égal à 8 et de préférence compris entre 1 et 3,
- Z est un radical monovalent ou multivalent de porteur de type styryl, acryle, ou méthacryle,

- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements ter butyl

- 5 - et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- 10 - où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à formé un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, en particulier R '' et R''' sont des groupements éthyl, le nitoxyde (I) représentant de 0 à 20 % en poids du poids total du mélange.

- 15 10. Procédé de mise en solution aqueuse des copolymères à gradient des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenues suivant le procédé des revendications 7 à 9 selon les étapes suivantes:

1°) dissoudre le copolymère dans une solution de cétone telle que l'acétone ou la méthyléthyl cétone (MEC) à un taux de solide compris entre 20 et 90%, de préférence entre 20 et 50%,
20

2°) la solution obtenue en 1 est neutralisée si nécessaire par ajout d'une solution molaire soit d'acide soit de base, le choix acide ou base étant conditionné par la nature chimique du monomère hydrophile,

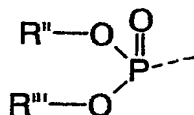
3°) On ajoute alors l'eau à la solution obtenue en 1 ou éventuellement en 2 sous vive agitation dans une proportion telle que le taux de solide obtenu soit
25 compris entre 1 et 80%, éventuellement, l'eau peut être remplacée par des mélanges eau/alcool dans des proportions allant de 99/1 à 50/50.

4°) On évapore la cétone jusqu'à l'obtention du taux de solide désiré.

- 30 11. Solutions aqueuses obtenues suivant le procédé de la revendication 10.

- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, de préférence R et R' sont des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL est un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à formé un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, en particulier R '' et R''' sont des groupements éthyl, le nitroxyde (I) représentant de 0 à 20 % en poids du poids total du mélange.

10. Procédé de mise en solution aqueuse des copolymères à gradient des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenues suivant le procédé des revendications 7 à 9 selon les étapes suivantes:

1°) dissoudre le copolymère dans une solution de cétone telle que l'acétone ou la méthyléthyl cétone (MEC) à un taux de solide compris entre 20 et 90%, de préférence entre 20 et 50%,

2°) la solution obtenue en 1 est neutralisée si nécessaire par ajout d'une solution molaire soit d'acide soit de base, le choix acide ou base étant conditionné par la nature chimique du monomère hydrophile,

3°) On ajoute alors l'eau à la solution obtenue en 1 ou éventuellement en 2 sous vive agitation dans une proportion telle que le taux de solide obtenu soit compris entre 1 et 80%, éventuellement, l'eau peut être remplacée par des mélanges eau/alcool dans des proportions allant de 99/1 à 50/50.

4°) On évapore la cétone jusqu'à l'obtention du taux de solide désiré.

11. Solutions aqueuses obtenues suivant le procédé de la revendication 10.

12. Utilisation des copolymères à gradients des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenus suivant le procédé des revendications 7 à 9 dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles ainsi que dans les formulations cosmétiques.
- 5 13. Utilisation des copolymères à gradients des revendications 1 à 6 ou susceptibles d'être obtenus suivant le procédé des revendications 7 à 9 pour la dispersion pigmentaire.
- 10 14. Utilisation des solutions aqueuses de la revendication 11 dans les formulations pour peintures, adhésifs, colles ainsi que dans les formulations cosmétiques.
15. Utilisation des solutions aqueuses de la revendication 11 pour la dispersion pigmentaire.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 2 W / 210501

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1907/TS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 18852
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COPOLYMERES A GRADIENT SOLUBLES OU DU MOINS DISPERSIBLES DANS L'EAU COMME DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GUERRET
	Prénoms	Olivier
Adresse	Rue	6 Route du Lac
	Code postal et ville	[6] [4] [2] [3] [0] MAZEROL
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SARRAF Tarek 